

DEUTSCHES
PATENTAMT

(21) Aktenzeichen: P 32 16 603.6

(22) Anmeldetag: 4. 5. 82

(43) Offenlegungstag: 10. 11. 83

DE 32 16 603 A1

(71) Anmelder:

Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:

Hammerschmidt, Peter, 6200 Wiesbaden, DE; Craß,
Günther, 6204 Taunusstein, DEBefristung
31.12.83

(54) Klebeband

Es wird ein Klebeband beschrieben, welches beim Entfernen von einer Unterlage durch Delaminierung zerstört wird, welches sich aber von der Vorratsrolle ohne Zerstörung abwickeln läßt. Das Klebeband besteht aus einer Innenschicht (1) aus Polyolefin mit 2 bis 6 C-Atomen, in welcher in fein verteilter Form feste, anorganische Teilchen einer Größe von 0,2 bis 20 Mikron vorliegen und welche auf beiden Seiten Deckschichten (2, 3) aus Polyolefin trägt, wovon die eine mit Klebstoff beschichtet ist und die andere einen Release-Coat trägt.

(32 16 603)

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

Hoe 82/K 02:

- 8 -

3. Mai 1982
WLJ-DC.Ho-df

Patentansprüche

1. Mehrschichtiges delaminierbares Sicherheitsklebe-
band, auf Basis von biaxial orientierter Polyolefinfolie,
5 welches auf einer Seite die Klebstoffschicht und auf der
anderen einen Release-Coat besitzt, dadurch gekennzeich-
net, daß es aus einer Innenschicht (1) aus einem Poly-
meren oder Copolymeren eines α -Olefins mit 2 bis 6 C-
Atomen besteht, in welcher in fein verteilter Form feste,
10 insbesondere anorganische Teilchen einer Größe von 0,2
bis 20 Mikron, in einer Menge von 3 bis 20 Gewichtspro-
zent, vorzugsweise von 5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen
auf das Gesamtgewicht des die Schicht bildenden Poly-
meren, vorliegen und welche auf beiden Seiten Deckschich-
15 ten (2, 3) aus Polymeren oder Copolymeren von α -Olefinen
mit 2 bis 4 C-Atomen trägt, von denen die eine auf der
von der Innenschicht abgewandten Seite mit einer Kleb-
stoffschicht (4) beschichtet ist und die andere ebenfalls
auf ihrer der Innenschicht abgewandten Seite eine kleb-
20 stoffabweisende Schicht (5) trägt.

2. Band nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Innenschicht aus einem Polymeren oder Copolymeren
eines α -Olefins mit 2 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise aus
25 einem Co-oder Homopolymeren des Propylens, insbesondere
aus einem Propylen-Homopolymerisat mit einem isotak-
tischen Anteil von mindestens 90% aufgebaut ist.

3. Band nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch
30 gekennzeichnet, daß die Deckschichten (2, 3) gleichen

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 82/K 022

- 18 -

Aufbau besitzen und aus Homo- oder Copolymeren des Propylens mit Ethylen bestehen, welches gegebenenfalls einen Zusatz von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des die Schicht bildenden Polymeren an
5 Pigment zur Verbesserung der Schlupfeigenschaften enthält.

4. Band nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebstoffschicht (4) aus Kaut-
10 schuk- oder Acrylatkleber besteht, und das Band einen Abrollwiderstand von mehr als 5 N/25 mm Streifenbreite besitzt.

5. Band nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
15 gekennzeichnet, daß die klebstoffabweisende Schicht (5) aus einer Mischung von Polyurethar mit Polyvinylalkohol oder aus höheren Fettsäureestern besteht.

6. Band nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
20 gekennzeichnet, daß es eine Gesamtdicke von 15 bis 60 μm , insbesondere von 20 bis 50 μm , aufweist.

7. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Sicherheitsklebebandes nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
25 bei dem die Schmelze des die Innenschicht (1) bildenden Polymeren zusammen mit den darin feinverteilten Partikeln einerseits und die Schmelzen der die Deckschichten (2, 3) bildenden Polymeren andererseits gemeinsam und gleichzeitig durch eine Flachdüse extrudiert werden, die erhaltene
30 Flachfolie zur Verfestigung abgekühlt, durch Strecken in Längs- und Querrichtung orientiert und thermofixiert wird

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

Hoe 82/K 02?

- 12 -

und danach die klebstoffabweisende Schicht (5) und
die Klebstoffschicht (4) nach bekannten Verfahren auf-
gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Tem-
peratur während der Längsstreckung bis zu 20°C unterhalb
5 der Temperatur liegt, bei welcher üblicherweise eine
klare Folie aus dem gleichen Material, aus dem die Innen-
schicht (1) besteht, in Längsrichtung gestreckt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
10 daß die Temperatur während der Längsstreckung im Bereich
von 120 bis 130°C liegt.

15

20

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 82/K 022

3. Mai 1982
WLJ-DC.Ho-df

Klebeband

Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrschichtiges
Klebeband auf Basis von biaxial orientierter Polyole-
5 finfolie, welches beim Entfernen von einer Unterlage
zerstört wird.

Ein- oder beidseitig beschichtete Klebebänder sind seit
langer Zeit bekannt. Die ersten Bänder besaßen eine
10 Trägerschicht aus Cellulosehydrat. Diese Bänder sind je-
doch sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeitsschwankun-
gen. Bei niedrigeren Feuchtigkeitswerten werden die Bän-
der spröde und reißen zu leicht, während bei höheren
Feuchtigkeitswerten die Rollen teleskopieren und das Kle-
15 beband schwer abzureißen ist. Außerdem greifen die rela-
tiv aggressiven Kleber die Trägerfolie an.

Aufgrund dieser Nachteile hat man in der Folgezeit
versucht, die Cellulosehydratträgerfolie durch Polymer-
20 folien zu ersetzen. Es stellte sich dabei heraus,
daß z.B. Klebebänder mit einer Trägerfolie aus Polyethy-
lenterephthalat zu schwer abzureißen waren, während Bän-
der auf der Basis von Celluloseacetat zu leicht reißen.
Bänder auf der Basis von orientiertem Polystyrol sind zu
25 spröde und haben außerdem eine geringe Lösungsmittelbe-
ständigkeit. Bänder mit Trägerfolien aus Polyethylen,
Vinylidenchloridcopolymeren oder weichgemachtem Polyvi-
nylchlorid besitzen geringe mechanische Festigkeit und
sind weiterhin schwer abzureißen.

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

- Diese Tatbestände sind sehr anschaulich in der US-PS 3,089,786 geschildert, die es sich zum Ziel gesetzt hat, ein Klebeband auf der Basis von Polyvinylchlorid zu schaffen, das die Nachteile der bis dahin bekannten
- 5 Bänder nicht aufweist. Es ist jedoch auch weiterhin bekannt, daß die auf Basis von Polyvinylchlorid hergestellten Bänder leicht zum Aufsplintern bei stoßartiger Querbelastrung und zum Ausreißen in Längsrichtung neigen. Man hat deshalb versucht, die Polyvinylchlorid-Träger-
- 10 folien durch andere Polymerträgerfolien zu ersetzen, zumal man den Bändern auf Polyvinylchlorid-Basis Umweltprobleme bei deren Vernichtung durch Verbrennen anlasten könnte.
- 15 Es sind aber auch schon klebende Kunststoffolienbahnen auf Polyolefinbasis bekannt, so z.B. aus der DE-OS 29 38 471.
- Die meisten Schriften, die derartige selbstklebende Materialien, Klebestreifen oder Klebebänder beschreiben, befassen sich entweder mit Methoden, welche die
- 20 Hafteigenschaften verbessern, z.B. die DE-OS 28 30 613, welche zugleich auch das besondere dekorative Aussehen der dort beschriebenen Produkte anspricht, oder aber mit verbesserten Trenneigenschaften der Klebeschichten von
- 25 daran befestigten Schutzschichten, wie z.B. die DE-OS 29 45 154; auch die Verringerung der Gefahr einer Beschädigung von Oberflächen durch Klebebänder sowie ein diesem Zweck dienendes doppelseitig selbstklebendes Band wird in der DE-OS 29 11 459 beschrieben.

30

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

Es sind aber auch Verwendungszwecke denkbar, bei denen ein Klebeband benötigt wird, welches so gute Hafteigenschaften besitzt, daß es sich entweder gar nicht mehr von der Unterlage entfernen läßt, auf die es einmal aufgebracht ist, oder aber bei gewaltsamer oder unbefugter Entfernung zerstört wird und somit entweder durch Beschädigung der Unterlage oder durch dort verbleibende Fragmente Hinweise auf seine Entfernung liefert, welches sich aber auf keinen Fall nach der Entfernung wiederverwenden läßt.

Beispiele dafür, wo derartige Sicherheitsklebestreifen benötigt werden, sind Preisetiketten in Selbstbedienungsläden oder amtliche Stempel auf Autokennzeichen, Eichmarken auf Uhren und Zählwerken, Siegelmarken etc.

Für solche Zwecke werden derzeit Papieraufkleber verwendet, welche mechanisch geprägt oder vorgestanzt sind, mithin Sollbruchstellen enthalten, und somit bei unbefugter Entfernung nur der jeweiligen Prägung entsprechende kleine Bruchstücke ergeben. Diese Aufkleber haben den Nachteil, daß sie vor ihrer Verwendung immer einem zusätzlichen Arbeitsgang unterworfen werden müssen, nämlich der Prägung, und sie lassen sich, bedingt durch die in ihnen enthaltenen Sollbruchstellen, nur schwer als ganzes von beispielsweise einer Vorratsrolle abziehen.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Sicherheitsklebeband zu schaffen, welches bei unbefugter Entfernung von einer Unterlage, auf welche es aufgeklebt ist, zerstört wird und welches nicht vorher zu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- X -

diesem Zweck einem Präge- oder Stanzarbeitsgang unterworfen werden muß, welches sich aber leicht von einer Vorratsrolle abziehen oder von einer Schutzschicht entfernen läßt.

5

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein mehrschichtiges Sicherheitsklebeband, dessen Eigenschaften und dessen Zusammensetzung in den Ansprüchen 1 bis 6 beschrieben sind und dessen Herstellungsverfahren die Ansprüche 7

10 und 8 wiedergeben.

Das Kernstück des erfindungsgemäßen Klebebandes ist eine Innenschicht 1 aus einem Polymeren oder Copolymeren der in den Ansprüchen 1 und 2 genannten Art, in
15 welchem sich die fein verteilten, festen, insbesondere anorganischen Partikel einer Größe von 0,2 bis 20 Mikron, vorzugsweise von 2 bis 8 Mikron, und einer Menge von 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der die Schicht bildenden Polymeren
20 befinden. Die Partikel bestehen aus dem üblicherweise verwendeten, vorzugsweise anorganischen Material wie Titandioxyd, Calciumcarbonat, oder Siliciumdioxid. Im Prinzip sind aber auch opake organische Partikel, z.B. aus vernetztem Kunststoff, geeignet, deren Schmelzpunkt
25 oberhalb der während des Verarbeitungsprozesses auftretenden Temperaturen liegt.

Die Deckschichten 2, 3, die zusammen mit der Innenschicht in einem Coextrusionsprozeß hergestellt werden, bestehen
30 erfindungsgemäß aus einem Polymerisat eines α -Olefins,

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 8 -

- bevorzugt aus Homo-oder Copolymeren des Propylens mit bis zu 10 Gew.-% Ethylenanteil, in welchem gegebenenfalls noch ein Zusatz bis höchstens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des die Deckschicht bildenden Polymeren, an
- 5 Pigment zur Verbesserung der Schlupfeigenschaften enthalten sein kann. Derartige Pigmente sind Verbindungen auf Basis von Kieselsäure, z.B. die unter der Bezeichnung Zeolithe bekannten Natrium-Aluminium-Silikate.
- 10 Die Deckschichten können aus unterschiedlichen Materialien sein und von unterschiedlicher Stärke, sie sind aber bevorzugt aus dem gleichen Material und von gleicher Stärke, weil dies die Herstellung in technischer Hinsicht vereinfacht.
- 15 Die Zerstörung beim Abreißen des erfindungsgemäßen Klebebandes geschieht durch Delaminierung. Durch die Anwesenheit der anorganischen Teilchen in der Innenschicht 1 des Klebebandes und durch die bis zu 20°C niedrigeren
- 20 Strecktemperaturen entstehen im Inneren der Innenschicht im Grenzbereich zwischen dem anorganischen Medium und der Polymermasse Mikrorisse und winzig kleine Poren, sogenannten Vakuolen. Dies führt dazu, daß die Innenschicht in einer Art "Lochstruktur" vorliegt; jedenfalls besitzt
- 25 sie eine gewisse Porosität relativ zu den Deckschichten, welche aus einem Polymerisat eines α -Olefins bestehen. Erfindungsgemäß liegt somit eine Mehrschichfolie mit relativ glatten Oberflächen und einem Vakuolen enthaltenden Kern vor.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

Bringt man nun auf eine Seite der so beschaffenen Folie einen Kleber mit großer Haftkraft auf, dessen Adhäsionskräfte z.B. an Papier größer sind, als die Kräfte, die nötig sind um die mit Vakuolen durchsetzte Innenschicht zu zerreißen, und bringt man dieses Klebeband mit einer Papierunterlage in Kontakt, so delaminiert das Klebeband beim Entfernen von dieser Unterlage in der Folienebene.

Die Haftkraft des Klebers wird nach den für den Fachmann geläufigen Normen bestimmt (z.B. AFERA-Norm TL 7510-011), und zwar durch Bestimmung des Abrollwiderstandes. Geeignete Kleber, welche für das erfindungsgemäße Klebeband verwendet werden können, sind Kleber auf Kautschuk- oder Acrylatbasis.

Um aber noch zu gewährleisten, daß das so beschichtete erfindungsgemäße Klebeband noch einwandfrei von der Vorratsrolle, auf welche es normalerweise aufgewickelt ist, abzuziehen ist und nicht bei diesem Vorgang bereits durch Delaminierung zerstört und damit unbrauchbar wird, muß die Gegenseite der mit Klebstoff beschichteten Oberfläche mit einem klebstoffabweisenden Überzug versehen sein, einem sogenannten Release-Coat. Derartige Überzüge sind aus der Literatur bekannt. Es können dafür verwendet werden höhere Fettsäureester sowie Wachse wie z.B. Montanwachs, ein Gemisch von Estern der Montansäure mit verschiedenen Wachsalkoholen; außerdem eignen sich auch Mischungen von Polyurethanen mit Polyvinylalkohol dafür.

- 7 -

5

10

15

20

25

30

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

wurden unter üblichen Bedingungen vorderseitig mit einem Kautschukkleber und rückseitig mit einem Release-Coat aus Montanwachs beschichtet.

Die aus dieser beschichteten Folie hergestellten Klebe-
5 streifen ließen sich in bekannter Weise als Klebeband z.B. bei der Kartonverpackung einsetzen. Das Klebeband konnte anschließend ohne Zerstörung bzw. Abriß der Folie wieder von dem Karton entfernt werden.

10 2. Es wurde eine erfindungsgemäße Folie mit einer Gesamtdicke von ebenfalls 35 μ m, die im vorliegenden Fall aus einer Innenschicht von 25 bis 30 μ m Dicke, bestehend aus einem mit 10% feingemahlenem Calciumcarbonat modifizierten Polypropylen-Homopolymerisat sowie aus beidseitig
15 gleichartigen Deckschichten aus unmodifiziertem Polypropylen mit Schichtdicken von jeweils 3 bis 5 μ m zusammengesetzt war und welche bei im Vergleich zur üblichen Folienstrecktechnologie für Polypropylen um 10 bis 15°C tieferen Strecktemperaturen verstreckt wurde, einseitig
20 mit einem Acrylatkleber, der der Folie einen Abrollwiderstand nach AFERA-Norm TL 7510-011 von mehr als 8 N/25 mm Streifenbreite verleiht und rückseitig mit dem oben erwähnten Release-Coat beschichtet und geschnitten. Das erfindungsgemäße Klebeband ließ sich problemlos von
25 der Klebebandrolle abrollen und zur Verklebung von Kartons und anderen Behältnissen einsetzen, wurde jedoch stets beim Entfernen (Abreißen) von der Unterlage durch Delaminierung völlig zerstört.

-12-
Leerseite

FIG. 1

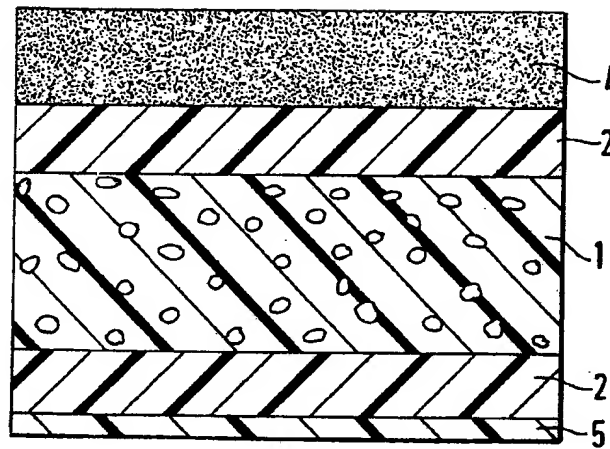


FIG. 2

